リーデルの総和則を用いて調べると，荷電$\geq 2|e|$の粒子が$s$波で遮蔽されるときこの自縄自縛が起ることが判る。共鳴光放出の実験から，CuやNi中で2つのdホールが束縛状態をつくって局在すると推定されているが，直交定理による局在の可能性がある。


文　献

1) J. Kondo, Physica **84B** (1976) 40, 207.
2) P.W. Anderson, Phys. Rev. Lett **18** (1967), 1049.
3) K. Yamada and K. Yosida, Prog. Theor. Phys. **60** (1978) 353, **68** (1982), 1504.
4) K. Yamada, A. Sakurai and M. Takeshige, Prog. Theor. Phys. **70** (1983), 73.


# 6. $\mu^+$の拡散－密度行列の方法

基研　山　田　耕　作

## 1. はじめに

鉄中の$\mu^+$の拡散は以前，藤井・植村[1]によってKagan-Klinger達[2]の密度行列の方法を用いて議論された。その時は$\mu^+$の電荷を遮蔽する伝導電子の役割には大きな注意をはらわれなかった。最近，低温での$\mu^+$の拡散の実験が進歩し，銅やアルミニウム中でいわゆるCoherent Diffusionと呼ばれる温度の低下と共に速く拡散する事実が明らかにされた。[3] 10Kから0.1K位までの低温で$\mu^+$の拡散を支配するものとして，金属の格子振動との相互作用を考えると実験で観測される$T^{-\alpha}$($0<\alpha<1$)というゆるやかな温度変化を説明できない。$\mu^+$と相互作用をする他のものとしては金属中の電子以外に考えられない。[4,5] そこで，上記の密度行列を用いた議論に伝導電子の効果を含めて金属中の$\mu^+$の拡散を議論したい。

## 2. 電子との相互作用も含めた密度行列の方法による$\mu^+$の拡散

電子と格子を含めた断熱ポテンシャル$U_0$の谷（銅やアルミニウムのような面心立方の金属中では正八面体位置）の間を$\mu^+$はトンネル効果によって移動すると考える。

$$(K+U_0)\,|\,\boldsymbol{n}> = \varepsilon_{\boldsymbol{n}}\,|\,\boldsymbol{n}> + J_0\sum_{\boldsymbol{g}}|\,\boldsymbol{n}+\boldsymbol{g}>, \tag{1}$$

$K$は運動エネルギーで，$|\,\boldsymbol{n}>$は$\boldsymbol{n}$という格子点にある$\mu^+$の波動関数，$J_0$は他の格子点にトンネルする行列要素とする。この時，低温では$\mu^+$は格子のひずみと伝導電子の雲を伴って移動

するから，トンネル運動はそれらの重なり積分によって遅くなる。通常なされるように格子のひずみの重なり積分を $\exp[-S(T)]$ と表わす。$S(T)$ は低温では有限の一定値である。一方伝導電子雲の重なり積分は，一般に $(\Delta_c/D)^K$ と表わされ，[6,7] $\Delta_c$ はフェルミ面のボケや粒子の位置に存在する寿命等によって定まるCutoffである。$D$は伝導帯のバンド巾でフェルミエネルギーに相当する。もし，粒子 $\mu^+$が断熱ポテンシャルの底から隣りの底へ，何の励起も伴わずに移動したとすると $\Delta_c \to 0$ となり，伝導電子雲の重なり積分が消えてしまう。これが異なる中心をもつ場合の伝導電子雲に関する直交定理である。[7,8] 現在の問題では温度$T$によるフェルミ面のボケが直交性を緩和し，温度に依存した重なり積分をもつ。以上の結果として，現実のトンネルの行列要素 $\widetilde{J}$ は裸の $J_0$ から小さくなって

$$\widetilde{J}(T) = J_0 \mathrm{e}^{-S(T)}\,(T/D)^K, \tag{2}$$

と表わされる。$K$は一般化された直交定理[7]から求まる量で，遮蔽する伝導電子のフェルミ面での phase shift と格子点間の距離等で表わされる関数である。[8] $\mu^+$ のように一価の電荷を遮蔽する場合は1/2より小さい正の数である。

ここで次のようなハミルトニアンを考える。

$$H_0 = \sum_{\boldsymbol{n}} \widetilde{\varepsilon}_{\boldsymbol{n}} |\boldsymbol{n}><\boldsymbol{n}| + H_{\mathrm{L}} + H_{\mathrm{E}} + \sum_{\boldsymbol{n}}\sum_{\boldsymbol{g}} |\boldsymbol{n}+\boldsymbol{g}> \widetilde{J}(T) <\boldsymbol{n}|, \tag{3}$$

$$H' = \sum_{\boldsymbol{n}} \{ |\boldsymbol{n}> (V_{\boldsymbol{n}}^{\mathrm{e}} + V_{\boldsymbol{n}}^{\mathrm{l}}) + \sum_{\boldsymbol{g}} |\boldsymbol{n}+\boldsymbol{g}> (T_{\boldsymbol{n}+\boldsymbol{g},\boldsymbol{n}} - \widetilde{J}(T)) \} <\boldsymbol{n}|. \tag{4}$$

ここで $\widetilde{\varepsilon}_n$は$\boldsymbol{n}$サイトでの$\mu^+$の電子雲と格子のひずみを伴ったエネルギーであり，$H_{\mathrm{L}}$と$H_{\mathrm{E}}$は夫々，$\mu^+$のまわりの格子のひずみと伝導電子雲が存在するときの格子系と伝導電子系のハミルトニアンである。$H_0$の第3項は格子系や電子系の励起を伴わない場合のトンネル運動を表わし，$H'$の最後の項は何らかの励起を伴なう場合のそれを表わす。$H'$の最初の項は，あるサイトにおける$\mu^+$と電子系や格子系との相互作用の非断熱的な部分を表わしている。特に電子との相互作用 $V_{\boldsymbol{n}}^{\mathrm{e}}$ は伝導電子雲が直交するのを避けるためには必ず存在しなければならない。格子との相互作用 $V_{\boldsymbol{n}}^{\mathrm{l}}$ に関しては Kagan-Klingerなどによってすでに議論されている。[1,2]

このハミルトニアンのもとで$\mu^+$の密度を表わすオペレーターに関する運動方程式

$$\mathrm{i}\,\frac{\partial\rho}{\partial t} = [H_0 + H',\ \rho] \tag{5}$$

を摂動$H'$の2次まで求めると次のようになる。但し，$\boldsymbol{l}$，$\boldsymbol{m}$はサイトを表わす。

$$\frac{\partial\rho_{\boldsymbol{lm}}}{\partial t} + \mathrm{i}\widetilde{J}\sum_{\boldsymbol{g}}(\rho_{\boldsymbol{l}+\boldsymbol{g}\,\boldsymbol{m}} - \rho_{\boldsymbol{l}\,\boldsymbol{m}+\boldsymbol{g}}) = -\Omega_{\boldsymbol{lm}}\rho_{\boldsymbol{lm}} \qquad (\boldsymbol{l} \neq \boldsymbol{m}) \tag{6}$$

$$\frac{\partial \rho_{ll}}{\partial t} + \mathrm{i}\widetilde{J}\sum_{g}(\rho_{l+g\,l} - \rho_{l\,l+g}) = -T_{ll}\,\rho_{ll} \tag{7}$$

ここで，site offdiagonal ebment $\rho_{lm}$ の damping factor である $\Omega_{lm}$ は

$$\Omega_{lm} = \pi\sum_{\nu,\beta}\delta(E_\nu - E_\beta)\{|V_{ll}'^{\nu\beta}|^2 + |V_{mm}'^{\nu\rho}|^2 - 2V_{mm}'^{\nu\beta}V_{ll}'^{\beta\nu}\} \tag{8}$$

であり，$V' = V_n^{\mathrm{e}} + V_n^{\mathrm{l}}$ で $\nu$，$\beta$ は電子系，及び格子系の励起状態を表わす。以下 $\Omega_{lm}$ として最近接格子点間のみを考え，簡単に $\Omega$ と記す。

$I_{ll}$ は $H'$ の第２項から由来し，

$$I_{ll} = \sum_{\nu\beta g} 2\pi H_{l\,l+g}'^{\nu\beta} H_{l+g\,l}'^{\beta\nu}(\rho_{ll} - \rho_{l+g\,l+g})\,\delta(E_\nu - E_\beta)$$

$$\equiv 2\Gamma(T)\sum_{g}(\rho_{ll} - \rho_{l+g\,l+g}), \tag{9}$$

である。

$$\rho_n(\boldsymbol{k}) = \frac{1}{N}\sum_{l}\exp[-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{l}]\,\rho_{l\,l-n} \tag{10}$$

というフーリエ変換された形を用い，$\rho_{n=0}(\boldsymbol{k}) = \rho_0(\boldsymbol{k})$ の時間変化を求めると次の拡散方程式を得る。

$$\frac{\partial \rho_0(\boldsymbol{k})}{\partial t} = -k^2(D_{\mathrm{c}} + D_{\mathrm{h}})\,\rho_0(\boldsymbol{k}), \tag{11}$$

ここで

$$D_{\mathrm{c}} = \frac{za^2}{3}\frac{\widetilde{J}^2}{\Omega}, \quad D_h = \Gamma$$ である。

$a$，$z$ は夫々最近接格子点間距離およびその数である。通常，$D_{\mathrm{c}}$ を Coherent Diffusion, $D_h$ を Incoherent diffusion と呼んでいる。後者は $\mu^+$ の移動と同時に電子なり格子系を励起し，それらを含めてエネルギーを保存する拡散に相当する。

上記のフーリエ変換して解く形は $\mu^+$ の波動関数がバンド的に広がった拡散にも使える形である。局在性の強い場合は，サイトで表示したままで解くことも可能で，今サイト $\boldsymbol{l}$ に $\mu^+$ がいるとしてその時間変化は

$$\frac{\partial \rho_{ll}}{\partial t} = -2\left(\frac{z\widetilde{J}^2}{\Omega} + \Gamma\right)\rho_{ll} \tag{12}$$

となり，(11)式と同様の結果を得る。

今低温の場合を考え，電子との相互作用の $\Omega$ への寄与を求めると

$$\Omega = \pi \sum_{\boldsymbol{k}_1 \boldsymbol{k}_2} f(\varepsilon_{\boldsymbol{k}_1})(1-f(\varepsilon_{\boldsymbol{k}_2}))\,\delta(\varepsilon_{\boldsymbol{k}_1}-\varepsilon_{\boldsymbol{k}_2}) \times \{ |V_{\boldsymbol{ll}}^{\boldsymbol{k}_1\boldsymbol{k}_2}| + |V_{\boldsymbol{mm}}^{\boldsymbol{k}_1\boldsymbol{k}_2}|^2 - 2V_{\boldsymbol{mm}}^{\boldsymbol{k}_1\boldsymbol{k}_2} V_{\boldsymbol{ll}}^{\boldsymbol{k}_2\boldsymbol{k}_1} \}$$

$$\cong 4\pi(\rho V_0)^2(1-\mathrm{j}_0^2(k_{\mathrm{F}}a))\,T \tag{13}$$

となる。ここで $\mathrm{j}_0$ は $l=0$ の spherical Bessel function である。

$$D_{\mathrm{c}} = \frac{(J_0 a)^2 \mathrm{e}^{-2S}}{4\pi(\rho V_0)^2(1-\mathrm{j}_0^2(k_{\mathrm{F}}a))\,D} \left(\frac{T}{D}\right)^{2K-1} \tag{14}$$

と表わされ，$2K-1$ は$K$が1/2より小さいから必ず負となり，低温で速く拡散することになる。この $T^{2K-1}$ 依存性は銅中の $\mu^+$ の拡散で門野ら[3] の実験で観側されており，Al中でも$K$の値は異なるにしても同様の依存性を示しているようである。

3. 直交定理と $\mu^+$の拡散

上に述べた現象を別の角度から簡単に導いて物理現像をはっきりさせてみよう。$\mu^+$の遷移という観点から見れば$\mu^+$があるサイトから隣りのサイトへ遷移することであり，近藤の計算はこれに相当する[5]。一方光電子放出ではある内殻の電子が放出され，伝導電子がその正孔の電荷を遮蔽する。$\mu^+$の遷移も$\mu^+$を光電子と考えれば金属外に飛び出す代りに隣りのサイトへ移動する点を除いて同じことであり，光電子放出の場合の式で異なるサイト間の電子雲の重なり積分を考えればよい。長時間近似でその重なり積分は文献7, 8)の結果を用いて，$(Dt)^{-2K}$ と表わされる。この遷移が$\Omega$で減衰するのであるから遷移確率 $I(\omega)$ は

$$I(\omega) \propto \int_0^\infty \mathrm{d}t\, \frac{1}{(Dt)^{2K}}\, \mathrm{e}^{-\Omega t + \mathrm{i}\omega t}$$
$$= \Gamma(1-2K)\cos(\pi K + \theta(\omega)) \times (\omega^2+\Omega^2)^{-\frac{(1-2K)}{2}}$$

となる。ただし，$\Gamma(x)$はガンマ関数であり，$\theta(\omega) = (1-2K)\tan^{-1}(\omega/\Omega)$． $\omega=0$とおくとから励起のない遷移となり

$$I(0) \propto \Gamma(1-2K)\cos \pi K (T/D)^{2K-1} \tag{15}$$

と，(14)式の結果を再現する。ただし，ここで$\Omega$が$T$に比例することを用いた。したがって，(14)，(15)式の結果は直交定理そのものであって，$t$秒後の電子雲の重なり積分が$(Dt)^{-2K}$という形をもつことからそのべきが由来し，その遷移が$T$に比例する$\Omega$で減衰することの結果と考えることができる。このような拡散等の粒子の運動に電子雲の重なり積分が重要な役割を果し，しかもその$K$という因子が低温での拡散の温度のべきとして直接観測された点で興味がある。

付　記

ハミルトニアン(3)(4)に関して研究会で少し議論があったので検討した。電子系を朝永のボゾンで近似し，北原その他の人達で使用された正準変換を用いるともう少し厳密に導出することができる。その時，電子－正孔対のエネルギーが温度$T$より大きい部分が重なり積分に寄与し，小さい部分が非断熱的な項を与える。

また，文献8)では唯一つの phase shift $\delta$ を仮定したが，他の対称性の phase shift $\delta'$が存在する場合に$\delta'$の1次までに限ると閉じた形の結果を得ることができた。

参考文献

1) S. Fujii and Y. Uemura, Solid State Comm. **26** (1978), 761.
S. Fujii, J. Phys. Soc. Jpn. **46** (1979), 1833.
2) Y. Kagan and M. I. Klinger, J. of Phys. **C7** (1974) 2791.
3) R. Kadono et al., Hyperfine Interactions **17–19** (1984), 109 および本研究会報告中の門野と永嶺それぞれの報告参照.
4) K. Yamada, Prog. Theor. Phys. **72**, 195.
5) J. Kondo, Physica, in press. およびLT 17での報告.
6) J. Kondo, Physica **84B** (1976), 40.
7) K. Yamada and K. Yosida, Prog. Theor. Phys. **68** (1982), 1504.
8) K. Yamada, A. Sakurai and M. Takeshige, Prog. Theor. Phys. **70** (1983), 73.

## 7.　金属中の水素の拡散 — 実験

中大理工　深　井　　有

拡散係数の測定には多くの方法が用いられる。弾性　効(Gorsky効果)，透過法，吸収・放出法，NMR，中性子擬弾性散乱などである。こうして得られた拡散係数のアレニウス・プロットをfcc，bcc金属について第1，2図に示す。

拡散係数はbcc金属の方が一般に大きな値を持ち，同位元素効果も著しくnon-clalsicalな様相を示す。さらにbcc金属においては，T→D→Hの順に，また母体金属についてTa→Nd→V→Feの順に拡散が速くなっているが，これは拡散がinterstitial site間のトンネル過程によって支配されているために，拡散原子の波動関数のひろがりとsite間の距離のかね合いできまる